Zur Kenntnis amidierter Benzenyl-amido-phenole.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Grossherzoglich Hessischen Ludewigs-Universität Giessen

vorgelegt von

Ludwig Ebel
aus Butzbach.

Giessen 1895.
Grossh. Hof- und Universitäts-Druckerei Curt von Münchow.

Seinen väterlichen Freunden,

Herrn Rechtsanwalt Fr. Kraft in Giessen

und

Herrn Prof. Dr. W. Simon in Baltimore

in Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Institut der Universität Giessen auf Veranlassung des leider zu früh verstorbenen Herrn Professor Dr. Eugen Lellmann begonnen und unter Anleitung des Herrn Professor Dr. Karl Elbs beendigt.

Meinen verehrten Lehrern fühle ich mich zu herzlichem Danke verpflichtet für die vielseitige Unterstützung, die sie mir zu Teil werden liessen.

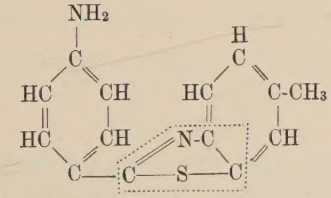
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538110_0044

Einleitung.

Aus den von Richard Hailer[1]) angestellten Versuchen über Analoga des Dehydrothiotoluidins geht hervor, dass die Fähigkeit, ungebeizte Baumwolle zu färben, bestehen bleibt, wenn man in dem eigentümlichen fünfgliedrigen Ringe, den das Dehydrothiotoluidin und dessen Abkömmlinge, die Primulinfarbstoffe, besitzen, und auf dessen Vorhandensein diese Färbekraft wohl zurückzuführen ist, das Schwefelatom durch die NH-Gruppe ersetzt.

Dem Dehydrothiotoluidin kommt nach den übereinstimmenden Versuchen von W. Pfitzinger, L. Gattermann und J. H. Ziegler folgende Constitutionsformel zu:

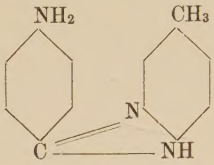


R. Hailer stellte nun die folgenden Aminbasen dar, die alle analog dem Dehydrothiotoluidin eine oder mehrere Amidogruppen in Para- oder Metastellung zum chromogenen Ring enthalten:

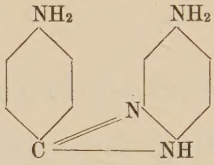
---

[1]) „Über einige amidierte Aminbasen“ Dissertation, Tübingen 1893.

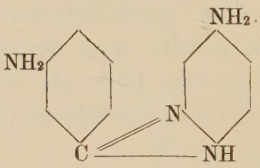
1. p-Amido-benzenyl-toluylen-amidin.



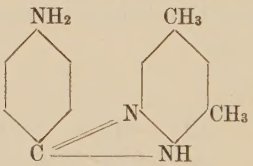
2. p-Amido-benzenyl-p-amido-phenylen-amidin.



3. m-Amido-benzenyl-p-toluylen-amidin.



4. p-Amido-benzenyl-m-xylylen-amidin.

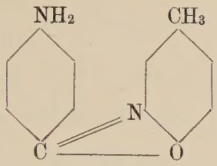


Es zeigte sich, dass dieselben durch Diazotierung und Combination mit Naphtolen, Naphtolsulfonsäuren, Naphthylaminsulfonsäuren, Diamido-naphthylaminsulfonsäuren etc. in Farbstoffe übergeführt werden können, welche die Eigenschaft der Primulinfarbstoffe, ungebeizte Baumwollfaser zu färben, beibehalten haben.

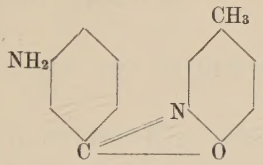
Infolge dieser Beobachtungen lag die Frage nahe, ob diese Fähigkeit, substantive Farbstoffe zu liefern, auch er-

halten bliebe, wenn man in dem fünfgliedrigen Ringe für das Schwefelatom das diesem in vielen Beziehungen verwandte Sauerstoffatom einführte unter Beibehaltung der in den Benzolkernen substituierten Atomgruppen. Und aus der Untersuchung der beiden Basen, des

p-Amido-benzenyl-o-amido-p-kresols



und des m-Amido-benzenyl-o-amido-p-kresols,



deren Darstellung nachstehende Arbeit enthält, ergiebt sich in der That eine Bejahung obiger Frage. Die beiden Körper liefern, diazotiert und mit den üblichen Stoffen combiniert, substantive Baumwollfarbstoffe von roter Farbe.

Die Versuche zur Darstellung einer Base durch Reduktion des p-Nitro-benzoësäure-di-nitro-phenylesters

NO_2-C_6H_4.COO.C_6H_3-$(NO_2)_2$

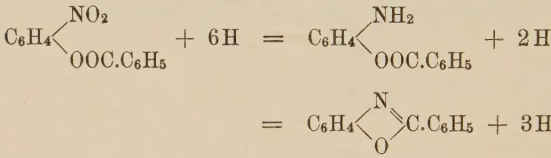
konnten noch nicht abgeschlossen werden, da es bis jetzt weder gelang, die Base selbst, wegen ihrer ausserordentlichen Unbeständigkeit, noch ihre Salze analysenrein zu erhalten. Diese grosse Zersetzlichkeit der Base lässt es jedoch fraglich erscheinen, ob auch bei dieser Reduktion Anhydrisierung eingetreten ist.

Über die Darstellungsweise analoger Körper berichtet H. Hübner in seinen umfassenden Ausführungen über

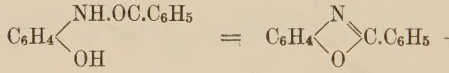
Anhydroverbindungen unter dem Kapitel „Anhydroverbindungen der Phenole“ Annal. der Chemie 210. Seite 378. ff.

Die Gewinnung des Anhydro-benz-amido-phenol (Benzenyl-amido-phenol) nach Morse, Ladenburg und Stünkel geschah auf zweifache Weise:

1. Durch Reduktion von o-Nitro-phenol-benzoat.

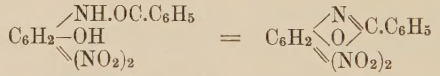


2. Durch Erhitzen von Benz-amido-phenol.

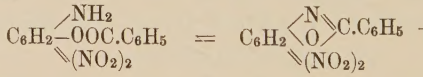


Ebenso die Darstellung von Anhydro-benz-amido-di-nitro-phenol:

1. Aus Benz-amido-di-nitro-phenol durch wasserentziehende Mittel.



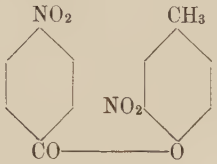
2. Durch Eintragen von Pikramin-benzoat in Salpetersäure nach Haarhaus.



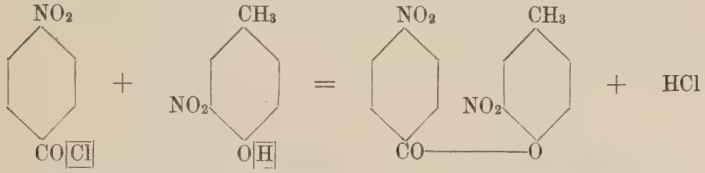
Experimenteller Teil.

I.

p-Nitro-benzoësäure-m-nitro-p-kresylester.



Die Darstellung dieses Esters geschieht auf zweierlei Weise nach folgender Umsetzung:



Das eine Mal werden die berechneten Mengen von Para-nitro-benzoylchlorid und Meta-nitro-parakresol zusammen in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen im Luft- oder Oelbade erhitzt. Die Reaktion tritt bei ungefähr 100° ein, wobei man die Temperatur an einem in das Bad gesteckten Thermometer abliest. Dieselbe wird auf 160° gesteigert, bis keine nennenswerte Salzsäureentwicklung mehr sichtbar ist, was bei Anwendung von 12 g Chlorid und 10 g Kresol nach etwa $2^1/_2$ Stunden eintritt. Das Reactionsgemisch, das beim Erkalten auskrystallisiert und zwar zum Teil in langen bräunlichen Fäden, zerreibt man nun mit alkalischem Wasser, filtriert den Ester ab, wascht ihn mit alkalischem Wasser aus und erhält auf diese Weise 83 % der theoretischen Ausbeute in Form eines körnigen Pulvers von hellgrauer Farbe und dem Schmelzpunkt 132—133°. In Aether ist der Ester schwer löslich, dagegen ziemlich leicht in Alkohol, aus dem er in hellbraunen körnigen Aggregaten krystallisiert.

Die andere Darstellungsweise des Esters ist folgende:

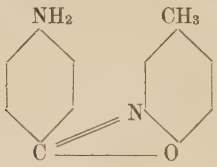
Zu der Lösung von 10 g Meta-nitro-parakresol in alkalischem Wasser giebt man die Lösung von 12 g Para-nitro-benzoylchlorid in Benzol unter tüchtigem Umschütteln allmälig zu und macht stets wieder alkalisch, wenn das Gemisch sauer wird, was an dem Umschlag der rötlichen in die gelbe Farbe sichtbar ist, so lange, bis die alkalische Färbung nicht mehr verschwindet. Der gebildete Ester ballt sich zu Klumpen zusammen, ist, abfiltriert und ausgewaschen, von weisser Farbe und zeigt, einmal aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 132—133°. Ich erhalte auf diese Weise 78 % der theoretischen Ausbeute an Ester.

Die Analyse desselben ergiebt folgendes Resultat:

0,213 gr. lufttrockenen Esters liefern 0,4324 gr. CO_2. = 0,1179 gr. C. und 0,0669 gr. H_2O. = 0,0074 gr. H.

Gefunden:	Berechnet:
55,37 % C.	55,62 % C.
3,48 % H.	3,31 % H.

p-Amido-benzenyl-o-amido-p-kresol.

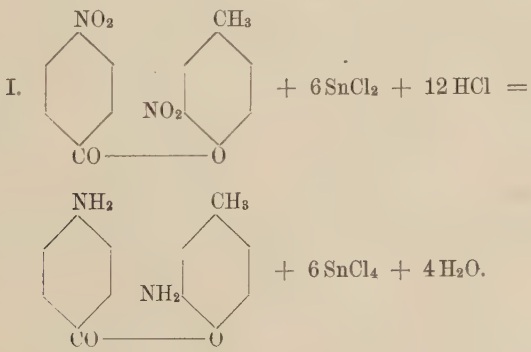


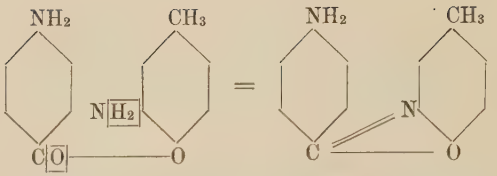
Zur Reduktion des p-Nitro-benzoësäure-m-nitro-p-kresylesters wird derselbe fein zerrieben, mit Alkohol zu einem Brei angeschlemmt und in eine heisse concentriert salzsaure Lösung der berechneten Menge Zinnbichlorid nebst einem Überschuss an solchem eingetragen. Alsdann geht die Reaktion glatt von statten, wobei man das Stossen der Flüssigkeit durch Hinzufügen von körnigem metallischem Zinn verhindert. Das Reduktionsprodukt, welches sich beim Erkalten der klaren Lösung ausscheidet, ist von weisslich gelber Farbe und erweist sich nicht als Zinndoppelsalz, da ein Schwefelwasserstoffstrom in seiner heissen angesäuerten Lösung keine Fällung

von Schwefelzinn bewirkt, sondern als salzsaures Salz. Giebt man dagegen noch mehr Alkohol zu, während das Verhältnis von Ester zu Zinnchlorür und Salzsäure dasselbe bleibt, so scheidet sich schon aus der kochenden Lösung das Reduktionsprodukt flockig aus und löst sich erst nach $2^1/_2$stündigem Sieden. Jetzt fällt aus der erkalteten Lösung erst auf Verdünnung mit Wasser hin, und zwar diesmal das Zinndoppelsalz aus.

Ebenso erhält man das letztere, wenn man den feinzerriebenen Ester ohne Alkoholzusatz in die Zinnchlorürlösung einträgt, doch geht hierbei die Reaktion nicht so leicht von statten, wie durch Hinzugabe von Alkohol, und das Reduktionsprodukt scheidet sich zum Teil sofort aus. Letzteres erweist sich als Zinnchloriddoppelsalz und nicht als Zinnchlorürdoppelsalz, da Schwefelwasserstoff gelbes Zinnsulfid ausfällt.

Den chemischen Vorgang bei dieser Reduktion des m-Nitro-p-kresyl-p-nitro-benzoats kann man sich in zwei Phasen getrennt vorstellen, in deren einer sich zunächst das m-Amido-p-kresol-p-amido-benzoat bildet, das sich sogleich durch Wasseraustritt zu dem Anhydrokörper condensiert nach folgenden Gleichungen, wobei von der Bildung des Zinnchloriddoppelsalzes abgesehen werden soll:



II. 

Das Zinndoppelsalz ist in kaltem und heissem reinem Wasser fast unlöslich, löst sich aber nach vorherigem Anschlemmen mit Salzsäure in heissem Wasser und kann in dieser Lösung durch Schwefelwasserstoff entzinnt werden. In kaltem Alkohol ist es schwer, in heissem leicht löslich; in concentrierter kalter und heisser Salzsäure und in Salpetersäure ist es gleichfalls unlöslich. Entgegen den meisten Beobachtungen an Zinndoppelsalzen vermag man mittelst eines Zinkstreifens und selbst Zinkstaubs aus der verdünnt alkoholischen Lösung des Zinndoppelsalzes das Zinkdoppelsalz nicht zu erhalten, trotzdem letzteres leicht löslich ist; die Lösung wird dabei gelb unter Abscheidung gelber Zersetzungsprodukte.

Nach Ausfällen und Abfiltrieren des Schwefelzinns krystallisiert aus dem Filtrat auf starkes Ansäuern mit Salzsäure und Eindampfen das salzsaure Salz der Base in radial angeordneten Krystallen von grauer Farbe aus. Die Chlorbestimmungen desselben führen wegen seiner leichten Zersetzlichkeit in gelöstem Zustand und daraus folgender Reduktion des Silbernitrats zu keinem verwendbaren Resultat. Das salzsaure Salz ist in reinem kaltem und warmem Wasser fast unlöslich, dagegen löslich in mit Salzsäure angesäuertem heissem Wasser, ferner in verdünntem und concentriertem heissem Alkohol; in kaltem Alkohol löst es sich wenig.

Seine salzsaure Lösung, mit Quecksilberchloridlösung versetzt, giebt ein schön krystallisierendes weisses Quecksilberdoppelsalz, das jedoch nicht weiter untersucht wurde.

Zur Gewinnung dos Platindoppelsalzes wird zur salzsauren heissen wässerigen Lösung des salzsauren Salzes

ein Überschuss von Platinchloridlösung gegeben, wobei das Platindoppelsalz sofort krystallinisch ausfällt. Es ist von hellbrauner Farbe, einem Schmp. über 294° und in heissem Wasser sehr wenig, in wässerigem heissem Alkohol etwas löslich.

Ein Molekül desselben scheint mit zwei Molekülen Wasser zu krystallisieren, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht:

I. 0,3696 gr. lufttrockenen Salzes werden im Trockenschrank erwärmt und verlieren

während	3	Stunden	bei 110°	0,0118 gr.
„	2	„	„ 111°	konstant
„	1	Stunde	„ 115°	0,0015 gr.
„	1	„	„ 115°	konstant
				0,0133 gr.

Dieser Gesamtverlust von 0,0133 gr. entspricht einem Krystallwassergehalt von 3,59%; berechnet werden für 2 Mol. H_2O 4,03%.

II. 0,3040 gr. Salz verlieren:

während	2	Stunden	bei 110°	0,0037 gr.
„	2	„	„ 115°	0,0068 „
„	$1^1/_2$	„	„ 115°	konstant
„	$1^1/_2$	„	„ 116°	„
				0,0105 gr.

Dieser Gesamtverlust von 0,0105 gr. entspricht einem Krystallwassergehalt von 3,45%; berechnet für 2 Moleküle H_2O 4,03%.

Die Platin- und Chlorbestimmung geschah in derselben Substanzmenge nach der Methode von O. Wallach[1])

0,2972 gr. angewandten wasserfreien Platinsalzes geben 0,0669 gr. Platin und 0,2872 gr. AgCl = 0,0708 gr. Cl.

Gefunden:	Berechnet:
22,51% Pt	22,68% Pt
23,82% Cl	24,79% Cl.

Danach hat das Platindoppelsalz folgende chemische Zusammensetzung:

$$(NH_2.C_6H_4.CO.C_6H_3.CH_3)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O.$$
$$\diagdown\!\diagup$$
$$N$$

[1]) Ber. 14. 753. und Lassar-Cohn „Arbeitsmethoden“ 2. Aufl. 240.

Zur direkten Darstellung der Base eignet sich das Zinndoppelsalz ganz vorzüglich. Dasselbe wird fein zerrieben, mit Alkohol befeuchtet, mit Aether übergossen und unter Erwärmen am Rückflusskühler mit gasförmigem Ammoniak glatt zerlegt. Aus der aetherischen Lösung krystallisiert die Base in zwei verschiedenen Krystallformen aus, deren eine in langen farblosen Nadeln vom Schmp. 187°, deren andere in breiten ebenfalls farblosen Krystallen vom Schmp. 188° besteht. Ihre chemische Identität wird durch den gleichen Schmp. von 188° bewiesen, den beide Krystallarten zeigen, wenn sie einmal geschmolzen und wieder erstarrt sind. Die Base sublimiert zum Teil unzersetzt in breiten farblosen Nadeln, die bei 188° schmelzen. Ihre Salze sowie sie selbst zeichnen sich im allgemeinen durch Schwerlöslichkeit aus. So ist bei einer Temp. von 18° in 100 Teilen Aether nur ein Teil Base löslich, und bei derselben Temp. lösen sich in 100 Teilen Alkohol 3,7 Teile derselben. Beide Lösungen besitzen starke blaue Fluorescenz. In kaltem Chloroform, Benzol und Toluol ist das p-Amido-benzenyl-o-amido-p-kresol schwer, dagegen in diesen Lösungsmitteln heiss ziemlich leicht löslich.

Es giebt diazotiert und combiniert mit β-Naphtol und mit R-Salz (β-naphtol-disulfonsaures Na.) carmoisinrote säurebeständige Farbstoffe, die Baumwolle direkt färben, wie dies bei den Dehydrothiotoluidinabkömmlingen der Fall ist.

0,2769 gr. Base geben 0,7572 gr. CO_2 = 0,2065 gr. C und 0,1408 gr. H_2O = 0,0156 gr. H.

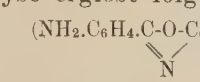
0,1644 gr. Base geben 17,4 ccm feuchten N bei 8° und 752,5 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet:
74,59% C	75,00% C
5,64% H	5,35% H
12,65% N	12,50% N.

Das schwefelsaure Salz der Base erhalte ich aus deren mässig concentrierter alkoholischer Lösung durch Hinzufügen von concentrierter Schwefelsäure, worauf das Salz sofort

ausfällt. Dasselbe ist von weisser Farbe, besitzt kein Krystallwasser und ist in kaltem wie in heissem reinem Wasser fast unlöslich, löst sich dagegen in stark salzsaurem Wasser.

Die Analyse ergiebt folgende Zusammensetzung:

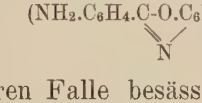


$(NH_2.C_6H_4.C\text{-}O\text{-}C_6H_3.CH_3)_2H_2SO_4.$

0,3362 gr. angewandten Salzes liefern 0,1371 gr. $BaSO_4$ = 0,01882 gr. S = 0,05766 gr. H_2SO_4.

Gefunden:	Berechnet:
5,59 % S	5,86 % S
17,15 % H_2SO_4	17,94 % H_2SO_4.

Das oxalsaure Salz, das durch Hinzugeben eines Überschusses an in Alkohol gelöster Oxalsäure zu der alkoholischen Lösung der Base erhalten wird, erweist sich nicht als saures, sondern als neutrales Salz von der Formel:



$(NH_2.C_6H_4.C\text{-}O.C_6H_3.CH_3)_2H_2C_2O_4.$

Im ersteren Falle besässe es 28,66 % Oxalsäure, worauf die Analyse nicht passt. Da das oxalsaure Salz in heissem wie kaltem Wasser fast unlöslich, aber in heissem, absolutem und etwa 50%igem Alkohol löslich ist, wird zur Analyse folgendermassen verfahren:

Man rührt das oxalsaure Salz mit wenig Essigsäure an, löst es in der Wärme in absolutem Alkohol, giebt zur Aufnahme des freiwerdenden Chlorwasserstoffs etwas wässerige Lösung von essigsaurem Natrium zu und fällt die Oxalsäure mit in Wasser gelöstem Chlorcalcium. Der ausgefallene oxalsaure Kalk wird durch längeres Kochen zusammengeballt, abfiltriert und mit wässerigem Alkohol ausgewaschen.

0,2916 gr. angewandten Salzes geben 0,0521 gr. $CaCO_3$ = 0,04689 gr. $C_2H_2O_4$.

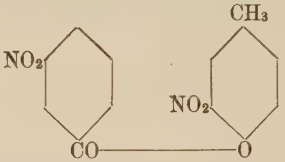
Gefunden:	Berechnet für das neutr. Salz:
16,08 % Oxalsäure	16,72 % Oxalsäure.

Das oxalsaure Salz enthält kein Krystallwasser, verändert sich beim Versuch der Schmelzpunktsbestimmung all-

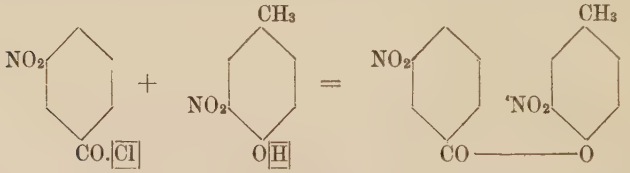
mälig und ist bei 300° gesintert und zersetzt. Seine alkoholische Lösung fluoresciert stark bläulich.

II.

m-Nitro-benzoësäure-m-nitro-p-kresyl-ester.



Dieser Ester wird auf dieselbe Weise wie der p-Nitrobenzoësäure-m-nitro-p-kresylester dargestellt, indem man zu der alkalischen wässerigen Lösung des m-Nitro-p-kresols das flüssige m-Nitro-benzoylchlorid unter kräftigem Umschütteln allmälig zufliessen lässt.

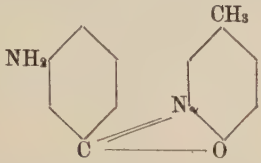


Wendet man dabei einen Überschuss von 15% m-Nitrobenzoylchlorid an, so erhält man eine Ausbeute von 85% der theoretischen Menge an Ester. Derselbe ist in Alkohol ziemlich schwer löslich und krystallisiert daraus in radial geordneten Nadeln von weisser Farbe und dem Schmp., 143—144°. Der Ester zeigt denselben Schmp., wenn man ihn aus Essigester umkrystallisiert, in welchem er ebenfalls ziemlich schwer löslich ist, und aus dem er in glänzenden weissen Nadeln erhalten wird. In Eisessig, Aceton, Benzol löst er sich sehr leicht.

0,1945 gr. Ester geben 0,3951 gr. CO_2 = 0,10777 gr. C und 0,0629 gr. H_2O = 0,00698 gr. H.

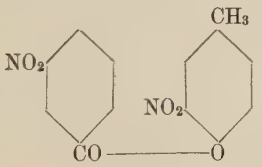
Gefunden:	Berechnet:
55,41% C	55,62% C
3,58% H	3,31% H.

m-Amido-benzenyl-o-amido-p-kresol.

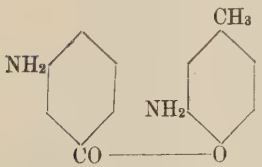


Zur Reduktion des M-nitro-benzoësäure-m-nitro-p-kresylesters wird derselbe in fein zerriebenem Zustande in die concentriert salzsaure Lösung der berechneten Menge Zinnchlorür nebst einem Überschuss eingetragen. In der Siedehitze geht die Reaktion glatt von statten und wird durch Alkoholzugabe nicht sichtbar erleichtert. Das Reduktionsprodukt scheidet sich dabei flockig aus, weshalb man zur Vermeidung des Stossens Zinnkörner hinzufügt, und ist, abgesaugt und getrocknet, von bräunlich weisser Farbe und körniger Struktur. Es erweist sich ebenso wie das Zinndoppelsalz des p-Amido-benzenyl-o-amido-p-kresols als Zinnchloriddoppelsalz, ist in kaltem und heissem Wasser nur löslich, wenn dasselbe schwach angesäuert ist, und unlöslich in concentrierter Salzsäure und kaltem und heissem Alkohol.

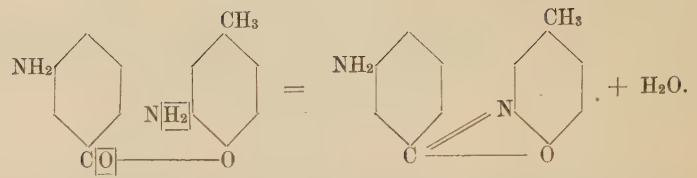
Der Reaktionsprozess darf auch bei der Reduktion dieses Esters als in zwei Phasen verlaufend angenommen werden nach folgenden Umsetzungsgleichungen:

I. 

$+ 6\,SnCl_2 + 12\,HCl =$



$+ 6\,SnCl_4 + 4\,H_2O.$

II. 

In gleicher Weise, wie dies bei dem Zinnchloriddoppelsalz des P-amido-benzenyl-o-amido-p-kresols der Fall war, lässt sich aus diesem das M-amido-benzenyl-o-amido-p-kresol rein darstellen. Das Zinnsalz wird mit Äther übergossen und unter Erwärmen am Rückflusskühler gasförmiges Ammoniak eingeleitet, bis eine Probe der ätherischen Lösung keine anorganische Substanz mehr enthält. Alsdann schüttelt man den Rückstand öfters mit Äther aus und erhält aus dem Filtrat die Base in rein weissen, fast mikroskopisch kleinen Nadeln vom Schmp. $160^1/_2$—$161^1/_2{}^0$. Dieselben sublimieren unzersetzt in farblosen seideglänzenden Nadeln, die bei $162^1/_2-163^0$ schmelzen. Die Löslichkeit dieser Base in Äther ist etwas grösser wie die des p-Amido-benzenyl-o-amido-p-kresols. In 100 Teilen dieses Lösungsmittels lösen sich 2,4 Teile, in 100 Teilen Alkohol 2,3 Teile bei der Temperatur von 14^0. Beide Lösungen besitzen blaue Fluorescenz. In reinem und ammoniakhaltigem Wasser ist die Base unlöslich. Auch aus ihr erhält man durch Diazotierung und Combination mit β-Naphtol und R.-Salz rote substantive Baumwollfarbstoffe, die säurebeständig sind.

Die Analyse ergiebt folgendes Resultat:

0,143 gr. Base liefern 0,3922 gr. CO_2 = 0,10698 gr. C und 0,0702 gr. H_2O = 0,0078 gr. H.

0,1392 gr. Base liefern 14,4 ccm feuchten Stickstoff bei 7^0 und 752 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet:
74,81% C	75,00% C
5,45% H	5,35% H
12,41% N	12,50% N.

Das Platindoppelsalz der Base kann direkt aus der mit wenig Alkohol versetzten ätherischen Lösung der

letzteren durch Zusatz eines Überschusses von wässerig-alkoholischer Platinchloridlösung in Form eines hellgelben krystallinischen Niederschlags erhalten werden. Es krystallisiert ohne Wasser und hat die Zusammensetzung:

$$(NH_2.C_6H_4.CO.C_6H_3.CH_3)_2H_2PtCl_6.$$
$$\diagdown\!\diagup$$
$$N$$

0,1891 gr. angewandten getrockneten Salzes liefern nach der Methode von O. Wallach 0,0422 gr. Pt und 0,1856 gr. AgCl = 0,0458 gr. Cl.

Gefunden:	Berechnet:
22,31% Pt	22,68% Pt
24,12% Cl	24,79% Cl.

Ebenso gewinnt man aus der alkoholisch ätherischen Lösung der Base das schwefelsaure Salz, indem man concentrierte Schwefelsäure eintropfen lässt, worauf es sofort krystallinisch ausfällt. Abfiltriert und mit Alkohol-Äther ausgewaschen, ist es von weisser Farbe und enthält zwei Moleküle Krystallwasser.

Zur Bestimmung des letzteren werden 0,1769 gr. lufttrockenen Salzes angewandt. Dieselben verlieren

während	2½	Stunden	bei 105—120°	0,0102 gr.
„	3	„	„ 120°	0,0010 „
„	1	Stunde	„ 125°	constant
				0,0112 gr.

Dieser Gesamtverlust von 0,0112 gr. entspricht einem Krystallwassergehalt von 6,38 %; berechnet für 2 Moleküle H_2O 6,18 %.

Fügt man zu der concentriert alkoholischen Lösung der Base Schwefelsäure und dampft ein, so krystallisiert das in Alkohol leicht lösliche schwefelsaure Salz in weissen Nadeln aus. Dieselben lösen sich auch in ungesäuertem Wasser.

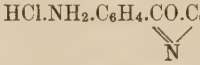
Der Analyse zufolge erhält man aus der aetherischen Baselösung nicht das neutrale, sondern das saure schwefelsaure Salz von folgender Zusammensetzung:

$$NH_2.C_6H_4.CO.C_6H_3.CH_3 \;-\; H_2SO_4 \;+\; 2H_2O$$
$$\diagdown\!\diagup$$
$$N$$

0,1648 gr. wasserfreien Salzes geben 0,1180 gr. $BaSO_4$ = 0,0496 gr. H_2SO_4

Gefunden:	Berechnet:
30,09 % H_2SO_4	30,43 % H_2SO_4.

Auch das salzsaure Salz des m-Amido-benzenyl-o-amido-p-kresols ist in Alkohol leicht löslich; es fällt beim Zufliessen von concentrierter Salzsäure zu der concentriert alkoholischen Lösung der Base aus, löst sich aber wieder und krystallisiert nach dem Eindampfen der Lösung in concentrisch angeordneten weissen Nadeln aus. Aus alkoholisch-aetherischer Baselösung fällt es durch Säurezusatz sofort krystallinisch und krystallwasserfrei aus. Es ist nicht in reinem, wohl aber in angesäuertem Wasser und Alkohol löslich und besitzt folgende Constitution:

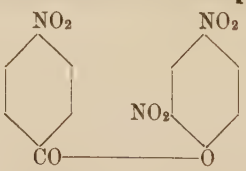


0,2259 gr. trockenen Salzes liefern 0,1220 gr. AgCl = 0,03011 gr. Cl.

Gefunden:	Berechnet:
13,33 % Cl	13,59 % Cl.

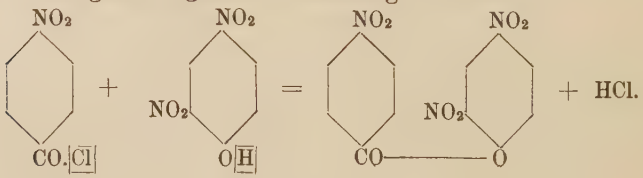
III.

p-Nitro-benzoësäure-di-nitro-phenyl-ester.



Dieser Ester wird analog dem p-Nitro-benzoë-säure-m-nitro-p-kresylester dargestellt durch Erhitzen gleicher Teile p-Nitro-benzoylchlorid und Di-nitro-phenol im Kölbchen mit Steigrohr im Oelbad. Die Reaktion tritt bei 140° ein und ist bei einer Menge angewandter Substanz von zusammen 18 gr. nach 3stündigem Erwärmen auf 180—200° vollendet.

Dabei geht folgende Umsetzung vor sich:



Das Reaktionsprodukt zeigt, mit alkalischen Wasser zerrieben, abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet einen Schmp. von 133—135° und beträgt 81% der theoretischen Ausbeute. Der Ester ist in Alkohol schwer, in Aether fast gar nicht, dagegen in Benzol, Toluol, Eisessig und Chloroform leicht löslich; aus Benzol krystallisiert er in schönen bräunlichen Krystallen vom Schmp. 138—139°. Dieselben enthalten Krystallbenzol und zwar $^1/_2$ Mol., wie aus folgenden Versuchen geschlossen werden darf.

I. 0,6692 gr. lufttrocknen Esters wurden im Luftbade erwärmt und verloren während $3^1/_2$ Stunden bei 100° — 0,0746 gr.

Dieser Gewichtsverlust entspricht einem Krystallbenzolgehalt von 11,14%.

II. 0,7706 gr. Ester verloren

während	4	Stunden	bei 100°	0,0832 gr.
„	3	„	„ 100°	0,0022 „
„	3	„	„ 100°	constant
				0,0854 gr.

Dieser Gesamtgewichtsverlust entspricht einem Krystallbenzolgehalt von 11,08%.

III. 1,1775 gr. Ester verloren

während	3	Stunden	bei 100°	0,1319 gr.
„	2	„	„ 100°	0,0006 „
„	3	„	„ 100°	0,0018 „
„	1	Stunde	„ 100°	constant
				0,1343 gr.

Dieser Gesamtgewichtsverlust entspricht einem Krystallbenzolgehalt von 11,40 %.

IV. 0,5776 gr. Ester verloren

während	2	Stunden	bei 100°	0,0617 gr.
„	4	„	„ 100°	0,0005 „
„	3	„	„ 110°	0,0005 „
„	3	„	„ 122°	0,0010 „
„	5	„	„ 130°	0,0021 „
beim Erwärmen bis zum Schmelzen				0,0003 „
				0,0661 gr.

Dieser Gesamtgewichtsverlust entspricht einem Krystallbenzolgehalt von 11,48 %.

Gefunden:	Berechnet für $^1/_2$ Mol.
I. 11,14 %	10,48 % Benzol.
II. 11,08 %	
III. 11,40 %	
IV. 11,48 %	

Der geschmolzene Ester liefert ein Sublimat von weisslichen Nadeln, Zersetzungsprodukten, mit dem Schmp. 91—197°. Nur wenig Substanz bleibt dabei als teerige Masse zurück.

0,1656 gr. Ester geben 0,2836 gr. CO_2 = 0,07736 gr. C. und 0,0330 gr. H_2O = 0,00366 gr. H.

Gefunden:	Berechnet:
46,71 % C	46,84 % C
2,21 % H	2,10 % H.

Reduktion des p-Nitro-benzoësäure-di-nitro-phenylesters.

Der fein zerriebene Ester, in die heisse concentriert salzsaure Lösung der berechneten Menge Zinnchlorür nebst einem Überschuss eingetragen, löst sich innerhalb $^3/_4$ Stunden vollständig. Diese Lösung ergiebt nach etwas weiterem Eindampfen und folgendem Erkalten den grössten Teil des Zinndoppelsalzes in gelben Kryställchen. Der Rest kann entweder durch Einleiten von Salzsäure in das Filtrat oder durch sehr starkes Verdünnen desselben mit Wasser als weisses krystallinisches Pulver erhalten werden. Das Zinndoppelsalz ist aus verdünnter Salzsäure umkrystallisierbar in grauen blätterigen Krystallen, die beim Erwärmen auf 205° bereits schwarz werden. Eine genaue Zinnbestimmung ist nicht möglich.

Alle Versuche, aus dem Zinndoppelsalz die Base direkt zu erhalten, scheiterten teils an der Schwerzersetzbarkeit des Zinnsalzes, teils an der Unbeständigkeit der Base. So liefert das erstere sowohl beim Einleiten von Ammoniak in seine alkoholisch-ätherische Suspension, als auch bei der Zersetzung mit Sodalösung und Aufnahme mit Äther nur Schmiere. Deshalb versuchte ich auf dem Umweg über das Zinksalz zur Base zu gelangen. In die angesäuerte wässerige Lösung

des Zinndoppelsalzes wurde ein blanker Zinkstreifen gestellt, auf dem sich das Zinn schwammig absetzte. Nach Vollendung der Reaktion krystallisierte das Zinkdoppelsalz in rötlich weissen Blättchen aus, die in viel heissem Alkohol löslich sind. Die Lösung dieses Zinksalzes gab jedoch mit Soda zersetzt und mit Äther ausgeschüttelt nur schwarze Masse.

Es blieb jetzt nur noch der Weg über das salzsaure Salz übrig, das vorzüglich krystallisiert zu erhalten ist, indem man das Zinnchloriddoppelsalz in wässeriger Lösung mittelst Schwefelwasserstoff entzinnt. Eine völlige Beseitigung des Zinns, die durch den beim Einleiten von Schwefelwasserstoff immer wieder erneuten Säuregehalt der Lösung sehr beeinträchtigt wird, ist nur durch wiederholtes Abfiltrieren vom ausgeschiedenen Schwefelzinn, Eindampfen, Auskrystallisieren des Salzes, Wiederlösen desselben, Einleiten von H_2S und so fort zu erhalten.

Aus einer solchen ziemlich verdünnten Lösung krystallisiert das salzsaure Salz in schönen grossen grünlichen Aggregaten, an denen eine goniometrische Winkelmessung möglich war. Einige Krystalle waren tafelförmig ausgebildet, die Mehrzahl von Säulenform. Diese sechsseitigen Prismen haben hexagonales Aussehen, gehören aber wohl dem monoclinen oder triclinen Systeme an, da die Messung der Prismenwinkel nicht den für das hexagonale System erforderlichen Prismenwinkel von 120^0, sondern zwei verschiedene Werte, nämlich $126^027'$ und $116^033'$ ergab, von denen die letzteren viermal auftreten. Die Summe der sechs Winkel der Prismenzone betragen mithin $719^06'$.

Jedoch enthielt dieses salzsaure Salz stets noch anorganische Beimengungen, wahrscheinlich von der durch das öftere Eindampfen im Glaskolben bedingten Lösung von Glasbestandteilen herrührend, so dass keine über seine Zusammensetzung genügend Aufschluss gebenden Analysenwerte zu erhalten waren. Ebenso verhält es sich mit den aus dem salzsauren Salze gewonnenen Salzen, dem schwefelsauren und

dem Platindoppelsalz, über deren Gewinnung hier noch einiges gesagt sei.

Fügt man zu der Lösung des salzsauren Salzes in heissem Wasser tropfenweise concentrierte Schwefelsäure, so fällt das schwefelsaure Salz sofort krystallinisch aus und ist abgesaugt und getrocknet von rötlicher Farbe. Es ist in heissem Wasser bedeutend löslicher als in kaltem, kann aber durch Umkrystallisieren aus ersterem nicht genügend gereinigt werden.

Das Platindoppelsalz erhält man durch Zugabe von überschüssiger Platinchloridlösung zur concentrierten Lösung des salzsauren Salzes in heissem Wasser. Erst beim starken Eindampfen der Lösung krystallisirt es aus und ist von schmutzig gelber Farbe.

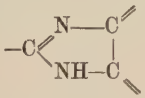
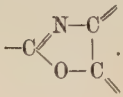
Aus dem salzsauren Salze die Base rein herzustellen gelang ebensowenig wie der Versuch mit dem Zinnsalz. Einleiten von gasförmigem Ammoniak in die ätherische Mischung des salzsauren Salzes lieferte fast nur teerige Produkte. Und selbst möglichste Abschliessung der Luft und Vermeidung von Ammoniak führten zu keinem befriedigenden Resultat. Dabei schlug ich folgenden Weg ein: Die wässerige Lösung des salzsauren Salzes übergoss ich mit Äther, gab wässerige Sodalösung zu, presste den Pfropfen unmittelbar über der Flüssigkeit ein und schüttelte tüchtig um. Die möglichst rasch abfiltrierte, durch Zersetzungsprodukte violett gefärbte, ätherische Lösung ergab nach sofortiger Abdestillation des Äthers nur schwärzliche Krystalle der Base.

Den aus dieser Base durch Zusatz verdünnter Säuren erhaltenen Salzen hafteten noch zu viel Unreinigkeiten an, als dass sie zu analytischen Zwecken hätten nutzbar gemacht werden können.

Zum Schlusse seien noch einmal kurz die Ergebnisse vorstehender Untersuchungen zusammengefasst.

Dargestellt wurden von Basen das p-Amido-benzenyl-o-amido-p-kresol und das m-Amido-benzenyl-o-amido-p-kresol, zwei Körper, die als vollkommene Analoga des Dehydrothiotoluidins betrachtet werden können, da sie wie dieses durch Diazotierung und Combination mit geeigneten Stoffen substantive Farbstoffe liefern. Dieselben bestätigen daher die Vermutung Prof. E. Lellmanns, dass das Schwefelatom im fünfgliedrigen Ringe des Dehydrothiotoluidins ausser durch die Imidgruppe auch durch das Sauerstoffatom unter Beibehaltung des Farbstoffcharakters ersetzt werden könne, und liefern einen weiteren Beweis für die Ansicht, dass gerade dieser Ring die Eigenschaft der Dehydrothiotoluidinabkömmlinge, substantiv zu färben, bedinge.

Wir erhalten danach folgende drei chromophoren Ringe:

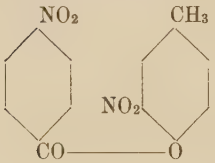
I.
II. 
III. 

I. denjenigen des Dehydrothiotoluidins,
II. den der von R. Hailer dargestellten Basen,
u. III. den Ring der amidierten Benzenyl-amido-phenole.

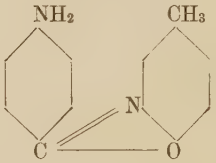
Übersicht

über die dargestellten Körper.

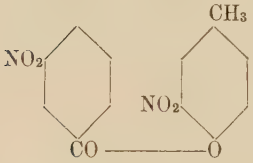
Para-nitro-benzoësäure-meta-nitro-para-kresylester.
Schmp. 132—133°.



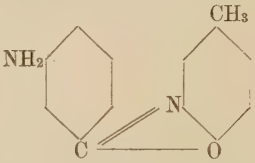
Para-amido-benzenyl-ortho-amido-para-kresol.
Schmp. 188°.



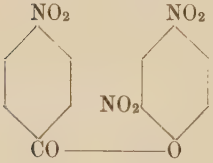
Meta-nitro-benzoësäure-meta-nitro-para-kresylester.
Schmp. 143—144°.



Meta-amido-benzenyl-ortho-amido-para-kresol.
Schmp. 162½—163°.



Para-nitro-benzoësäure-di-nitro-phenolester.
Schmp. 138—139°.



Lebenslauf.

Ich, Ludwig Ebel, wurde am 24. Mai 1871 zu Butzbach in Oberhessen als Sohn des evangel. Mitpredigers Rudolf Ebel geboren. Von meinem sechsten bis zu meinem siebenten Lebensjahre besuchte ich die Volksschule zu Beienheim im Kreise Friedberg, alsdann das Realgymnasium zu Giessen, an welcher Anstalt ich Ostern 1890 das Abiturientenexamen bestand. Im Sommersemester 1890 bezog ich die Universität zu Giessen, woselbst ich bis zum Ende des Wintersemesters 1894/95 dem Studium der Chemie und verwandter Disciplinen oblag. Das Rigorosum bestand ich am 7. März 1895.

Meine Lehrer waren die Herrn Professoren: Elbs, Lellmann †, Naumann, Himstedt, Streng, Hoffmann †, Groos.